

POWERED BY **Dialog**

**Direct gas-phase oxidation of unsaturated hydrocarbons, e.g. of propene to propene oxide**  
**Patent Assignee:** BAYER AG; DILCHER H; DORF E; LUCKE B; SCHILD C; SCHULKE U;  
 WEGENER G; WEISBECK M  
**Inventors:** DILCHER H; DORF E; LUECKE B; SCHILD C; SCHUELKE U; WEGENER G;  
 WEISBECK M; DORF E U; LUCKE B; SCHULKE U

**Patent Family**

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
DE 19804709	A1	19990812	DE 1004709	A	19980206	199938	B
WO 9940077	A2	19990812	WO 99EP530	A	19990127	199940	
AU 9927199	A	19990823	AU 9927199	A	19990127	200005	
EP 1054879	A2	20001129	EP 99907435	A	19990127	200063	
			WO 99EP530	A	19990127		
BR 9907695	A	20001114	BR 997695	A	19990127	200064	
			WO 99EP530	A	19990127		
CN 1290259	A	20010404	CN 99802678	A	19990127	200140	
HU 200100703	A2	20010628	WO 99EP530	A	19990127	200143	
			HU 2001703	A	19990127		
KR 2001040710	A	20010515	KR 2000708590	A	20000805	200167	
MX 2000007650	A1	20010201	MX 20007650	A	20000804	200168	
EP 1054879	B1	20011121	EP 99907435	A	19990127	200176	
			WO 99EP530	A	19990127		
JP 2002502847	W	20020129	WO 99EP530	A	19990127	200211	
			JP 2000530506	A	19990127		
DE 59900678	G	20020221	DE 500678	A	19990127	200221	
			EP 99907435	A	19990127		
			WO 99EP530	A	19990127		
ES 2168851	T3	20020616	EP 99907435	A	19990127	200246	
TW 458953	A	20011011	TW 99101454	A	19990201	200247	
US 20020165404	A1	20021107	US 2000601260	A	20000918	200275	
			US 2002146248	A	20020515		
US 6504039	B2	20030107	US 2000601260	A	20000918	200306	N
			US 2002146248	A	20020515		
US 6548682	B1	20030415	WO 99EP530	A	19990127	200329	
			US 2000601260	A	20000918		

MX 211410	B	20021115	WO 99EP530	A	19990127	200381
			MX 20007650	A	20000804	

**Priority Applications (Number Kind Date):** DE 1004709 A ( 19980206)

### Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
DE 19804709	A1		8	B01J-023/52	
WO 9940077	A2	G		C07D-301/08	
Designated States (National): AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY CA CH CN CU CZ DE DK EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MD MG MK MN MW MX NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT UA UG US UZ VN YU ZW					
Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR IE IT KE LS LU MC MW NL OA PT SD SE SZ UG ZW					
AU 9927199	A			C07D-301/08	Based on patent WO 9940077
EP 1054879	A2	G		C07D-301/08	Based on patent WO 9940077
Designated States (Regional): BE DE ES FR GB IT NL PT RO					
BR 9907695	A			C07D-301/08	Based on patent WO 9940077
CN 1290259	A			C07D-301/08	
HU 200100703	A2			C07D-301/08	Based on patent WO 9940077
KR 2001040710	A			C07D-301/08	
MX 2000007650	A1			B01J-023/52	
EP 1054879	B1	G		C07D-301/08	Based on patent WO 9940077
Designated States (Regional): BE DE ES FR GB IT NL PT RO					
JP 2002502847	W		20	C07D-301/10	Based on patent WO 9940077
DE 59900678	G			C07D-301/08	Based on patent EP 1054879
					Based on patent WO 9940077
ES 2168851	T3			C07D-301/08	Based on patent EP 1054879
TW 458953	A			B01J-021/06	
US 20020165404	A1			C07D-301/03	Div ex application US 2000601260
US 6504039	B2			C07D-301/10	Div ex application US 2000601260

US 6548682	B1			C07D-301/10	Based on patent WO 9940077
MX 211410	B			C07D-301/08	Based on patent WO 9940077

**Abstract:**

DE 19804709 A1

**NOVELTY** The gas-phase oxidation of unsaturated hydrocarbons in the presence of a hydrogen-oxygen mixture uses a calcined catalyst produced from optionally doped titanium oxide hydrate coated with nano-scale gold particles.

**DETAILED DESCRIPTION** An **INDEPENDENT CLAIM** is also included for a supported catalyst for the above process, obtained from an optionally sulfate-containing titanium oxide hydrate which is coated with 0.05-10 wt.% nano-scale gold particles by the deposition-precipitation method and then washed, dried and calcined.

**USE** Especially for the direct gas-phase oxidation of olefins to epoxides.

**ADVANTAGE** Nanoscale gold-coated catalysts made from titanium oxide hydrate show very high activity and selectivity (with initial yields of more than 4% in the oxidation of propene to propene oxide) and a very long service life.

pp; 8 DwgNo 0/0

**Technology Focus:**

**TECHNOLOGY FOCUS - INORGANIC CHEMISTRY** - Preferred Catalyst: A calcined catalyst made by deposition-precipitation from titanium oxide hydrate doped with 0.05-10 wt.% sulfate and coated with gold particles of size 1-10 nm.

**Preferred Preparation:** The catalyst is coated several times with gold particles before calcining.

**ORGANIC CHEMISTRY - Preferred Process:** In the oxidation of unsaturated hydrocarbons (UH), optionally in the presence of inert gas, has a mol ratio of hydrogen/UH/oxygen/inert gas=(20-80)/(10-50)/(1-10)/(0-50) %. The starting materials are ethylene, propene, 1-butene or 2-butene.

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 12639272



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 04 709 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**B 01 J 23/52**  
C 07 D 301/10  
// (B01J 23/52,  
101:50)

②① Aktenzeichen: 198 04 709.6  
②② Anmeldetag: 6. 2. 98  
④③ Offenlegungstag: 12. 8. 99

**DE 198 04 709 A 1**

⑦① Anmelder:  
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:  
Weisbeck, Markus, Dr., 51465 Bergisch Gladbach, DE; Dorf, Ernst Ulich, Dr., 47802 Krefeld, DE; Wegener, Gerhard, Dr., 40822 Mettmann, DE; Schild, Christoph, Dr., 51373 Leverkusen, DE; Lücke, Bernhard, Prof. Dr., 10179 Berlin, DE; Dilcher, Herbert, Dr., 10315 Berlin, DE; Schülke, Ulrich, Dr., 12623 Berlin, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:  
EP 7 09 360 A1  
WO97/34692A1 (EP 827779A1)

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur katalytischen Direktoxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe in der Gasphase

⑤⑦ Beschrieben wird ein Verfahren zur Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe in der Gasphase in Gegenwart eines Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisches an einem mit Goldteilchen belegten Katalysator, bei dem ein mit nonoskaligen Goldteilchen belegter aus gegebenenfalls Sulfat enthaltenden Titanoxidhydrat hergestellter und kalzinierter Katalysator eingesetzt wird. Bevorzugt eignet sich dieses Verfahren zur Epoxidierung von Ethen, Propen oder Buten. Weiterhin wird ein Katalysator zur Oxidation der erwähnten ungesättigten Kohlenwasserstoffe beschrieben.

**DE 198 04 709 A 1**

Die Erfindung betrifft ein katalytisches Gasphasenverfahren zur Herstellung von Epoxiden aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen durch Oxidation mit molekularem Sauerstoff in Gegenwart von molekularem Wasserstoff sowie mit nanoskaligen Goldpartikeln belegte Katalysatoren für dieses Verfahren.

Im allgemeinen verlaufen Direktoxidationen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit molekularem Sauerstoff in der Gasphase – selbst in Gegenwart von Katalysatoren – nicht unterhalb von 200°C, und es ist daher schwierig, oxidationsempfindliche Oxidationsprodukte, wie z. B. Epoxide, Alkohole oder Aldehyde, selektiv herzustellen, da die Folgereaktionen dieser Produkte häufig schneller als die Oxidation der eingesetzten Olefine selbst verlaufen.

Propenoxid stellt eine der wichtigsten Grundchemikalien der Chemischen Industrie dar. Das Einsatzgebiet liegt mit einem Anteil von über 60% im Kunststoffsektor, speziell zur Herstellung von Polyetherpolyolen für die Synthese von Polyurethanen. Daneben werden noch größere Marktanteile im Bereich der Glykole, besonders bei den Schmier- und Frostschutzmitteln, von den Propenoxid-Derivaten belegt.

Heute werden weltweit etwa 50% des Propenoxids über das "Chlorhydrin-Verfahren" synthetisiert. Weitere 50%, mit steigender Tendenz, liefern die "Oxiran-Verfahren".

Beim Chlorhydrinverfahren (F. Andreas et al.; Propylenchemie, Berlin 1969) wird durch Reaktion von Propen mit HOCl (Wasser und Chlor) zuerst das Chlorhydrin und anschließend hieraus durch Abspaltung von HCl mit einer Base das Propenoxid gebildet. Das Verfahren ist kostenintensiv, weist aber bei entsprechender Optimierung eine hohe Selektivität (> 90%) bei hohen Umsätzen auf. Der Chlorverlust beim Chlorhydrin-Verfahren in Form wertloser Calciumchlorid- bzw. Natriumchlorid-Lösungen und die damit verbundene hohe Salzfracht im Abwasser hat frühzeitig zur Suche nach chlorfreien Oxidationssystemen geführt.

Die Oxidationsverfahren verwenden anstelle des anorganischen Oxidationsmittels HOCl organische Verbindungen zur Übertragung von Sauerstoff auf Propen. Diese indirekte Epoxidation beruht auf der Tatsache, daß organische Peroxide wie Hydroperoxide in flüssiger Phase ihren Peroxidsauerstoff selektiv auf Olefine unter Bildung von Epoxiden übertragen können. Die Hydroperoxide gehen dabei in Alkohole, die Peroxycarbonsäuren in Säuren über. Hydroperoxide werden durch Autoxidation mit Luft oder molekularem Sauerstoff aus dem entsprechenden Kohlenwasserstoff erzeugt. Ein gravierender Nachteil der indirekten Oxidation ist die wirtschaftliche Abhängigkeit des Propenoxidwertes vom Marktwert des Koppelproduktes sowie die kostenintensive Herstellung der Oxidationsmittel.

Mit Titansilicalit (TS 1) als Katalysator (Notari et al., US 44 10 501 und US 47 01 428) war es erstmalig möglich, Propen mit Wasserstoffperoxid in der Flüssigphase unter sehr milden Reaktionsbedingungen mit Selektivitäten > 90% zu epoxidieren (Clerici et al., EP-A 230 949).

Die Propenoxidation gelingt mit geringer Ausbeute in der Flüssigphase an platinmetallhaltigen Titansilicaliten auch mit einem Gasgemisch bestehend aus molekularem Sauerstoff und molekularem Wasserstoff (JP-A 92/352771).

In der US 5 623 090 (Haruta et al.) wird erstmalig eine Gasphasen-Direktoxidation von Propen zu Propenoxid mit 100%iger Selektivität beschrieben. Es handelt sich hierbei um eine katalytische Gasphasenoxidation mit molekularem Sauerstoff in Gegenwart des Reduktionsmittels Wasserstoff. Als Katalysator wird handelsübliches Titandioxid verwendet, das mit nanoskaligen Goldteilchen belegt ist. Unter nanoskalige Goldteilchen werden dabei Teilchen mit einem Durchmesser im nm-Bereich verstanden. Der Propenumsatz und die Propenoxidausbeute werden mit maximal 2,3% angegeben. Die beschriebenen Au/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren erreichen den ca. 2%igen Propenumsatz nur für sehr kurze Zeit; z. B. sind die typischen Halbwertszeiten bei moderaten Temperaturen (40–50°C) noch unbefriedigend (Haruta et al., 3rd World Congress on Oxidation Catalysis 1997, S. 965–970, Fig. 6). Dieses Verfahren hat also den Nachteil, daß die ohnehin geringe Epoxidausbeute durch schnelle Desaktivierung weiter stark herabgesetzt wird.

Für eine wirtschaftliche Nutzung ist daher die Entwicklung von Katalysatoren mit deutlich besseren Anfangsaktivitäten bei stark erhöhter Katalysatorstandzeit unbedingt weiter notwendig.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe in der Gasphase in Gegenwart eines Wasserstoff-Sauerstoffgemisches gegebenenfalls unter Zusatz eines Inertgases an einem mit Goldteilchen belegten Trägerkatalysator, dadurch gekennzeichnet, daß ein mit nanoskaligen Goldteilchen belegter gegebenenfalls dotierter enthaltender Titanoxidhydrat hergestellter und kalzinierter Katalysator eingesetzt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auf alle Olefine angewendet werden. Da die Gasphasenoxidation aufgrund höherer erreichbarer Selektivitäten zweckmäßig bei niedrigen Temperaturen (< 120°C) stattfindet, können alle ungesättigten Kohlenwasserstoffe oxidiert werden, aus denen solche Oxidationsprodukte gebildet werden, deren Partialdruck niedrig genug liegen, um das Produkt ständig vom Katalysator zu entfernen. Bevorzugt sind ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit bis zu zwölf Kohlenstoffatomen, insbesondere Ethen, Propen, 1-Buten oder 2-Buten.

Die Katalysatorpräparation hat entscheidenden Einfluß auf die Katalysatoraktivität. Bevorzugt werden die Katalysatoren dabei nach der "deposition-precipitation"-Methode hergestellt. Hierbei wird zu einer gerührten wäßrigen Suspension des als Katalysatorträger verwendeten Titanoxidhydrats eine wäßrige Lösung einer anorganischen oder organischen Goldverbindung tropfenweise zugesetzt. Bevorzugt wird ein wasserenthaltendes Lösungsmittel verwendet. Andere Lösungsmittel wie z. B. Alkohole können ebenfalls eingesetzt werden. Versetzt man diese Gold(III)-Salzlösung mit Basen (z. B. Natriumcarbonat oder Alkali- bzw. Erdalkalilauge) bis zu einem pH-Wert von 7–8,5, so fällt Gold in Form von Au(III) Chlorhydroxo- bzw. Oxohydroxokomplexen oder als Goldhydroxid auf der Titanoxidhydratoberfläche aus. Um eine gleichförmige Ablagerung von ultrafeinen Goldteilchen herbeizuführen, muß die Veränderung des pH-Wertes durch eine langsame tropfenweise Zugabe dieser alkalischen wäßrigen Lösung gesteuert werden. Da im Überschuß von Alkalilauge sich die abgeschiedenen Goldverbindungen unter Bildung von Auraten ([Au(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> bzw. AuO<sub>2</sub><sup>-</sup>) wieder auflösen, muß aus diesem Grund ein pH-Wert zwischen 7–8,5 eingestellt werden.

Ausgefälltes Gold(III)hydroxid ist als solches nicht isolierbar, sondern geht beim Trocknen in das Metahydroxid AuO(OH) bzw. Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> über, welches sich bei der Kalzinierung oberhalb von 150°C unter Sauerstoffabgabe zu elementarem Gold zersetzt. Die so generierten nanoskaligen Goldteilchen sind auf der Trägeroberfläche festhaftend immobilisiert und weisen Teilchendurchmesser < 10, bevorzugt < 6 nm auf. Die Goldmenge, die auf den Träger aufgebracht wird,

hängt von verschiedenen Variablen ab, so z. B. von der Oberfläche, von der Porenstruktur und von der chemischen Oberflächenbeschaffenheit des Trägers. Die Eigenschaften des Trägers spielen somit für die katalytische Wirkung eine wichtige Rolle.

Überraschend wurde gefunden, daß beim Einsatz amorpher oberflächenreicher, hydratisierter Titanoxidhydrate zur Belegung mit Gold die katalytischen Aktivitäten bei der Epoxidierung von Propen zu Propenoxid drastisch höher liegen. Diese eingesetzten Titanoxidhydrate haben Wassergehalte von 5 bis 50 Gew.-%, und Oberflächen  $> 50 \text{ m}^2/\text{g}$ . Mit einem auf der Basis von Titanoxidhydrat präparierten Katalysator, der 0,5 Gew.-% Gold enthält, werden z. B. Propenoxid-Anfangsausbeuten  $> 4\%$  erhalten.

Der Wassergehalt der eingesetzten Titanoxidhydrate liegt üblicherweise zwischen 5 und 50 Gew.-%, bevorzugt zwischen 7–20 Gew.-%. Gold wird bei der Katalysatorpräparation auf Titanoxidhydrat in einem Fällungsschritt in Form von Au(III)-Verbindungen aufgebracht. Der auf diese Weise beladene Träger zeigt aber noch keine katalytische Aktivität. Erst eine Kalzinierung im Luftstrom bei 350 bis 500°C macht aus dieser Vorstufe ein katalytisch aktives Material.

Geringe Sulfatgehalte in den  $\text{TiO}(\text{OH})_n$ -Vorstufen bewirken überraschenderweise eine drastische Verbesserung der katalytischen Eigenschaften der damit hergestellten Katalysatoren. Bevorzugt werden daher Katalysatoren auf der Basis von Titanoxidhydrat mit einem Sulfatgehalt zwischen 0,1 und 6 Gew.-%, bevorzugt 0,2–1 Gew.-% eingesetzt. Das Sulfat kann bei der Titanoxidhydrat-Herstellung zugesetzt werden oder nachträglich durch Behandlung der Titanoxidhydrate mit Reagenzien (z. B. Schwefelsäure oder Natriumsulfat).

Die Konzentration der löslichen Goldverbindung in der gerührten Suspension hat einen deutlichen Einfluß auf die katalytische Aktivität des daraus hergestellten Katalysators. Durch eine mehrfache Wiederholung des Fällungsvorgangs mit geringen Goldmengen (z. B. jeweils mit 0,5 Gew.-% Gold) lassen sich Katalysatoren mit deutlich erhöhten katalytischen Aktivitäten im Vergleich zu Katalysatoren mit gleich hoher Gold-Beladung, die in einem Schritt aufgebracht wurde, herstellen. Bevorzugt werden daher im erfindungsgemäßen Verfahren Katalysatoren eingesetzt, bei denen nach dem beschriebenen "deposition-precipitation"-Verfahren nach Waschung und Trocknung wiederholt auf den Träger Goldmengen zwischen 0,05 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%, aufgebracht wurden. Der erfindungsgemäß so hergestellte Katalysator ergibt beim Einsatz in der Direktoxidation von Propen mit molekularem Sauerstoff in Gegenwart von molekularem Wasserstoff Propenoxid mit Ausbeuten von  $> 4\%$  bei Selektivitäten  $> 97\%$ .

Bei der Katalysatorpräparation erfolgt die Reduktion der auf der Oberfläche gefällten Goldhydroxide während der Kalzinierung. Setzt man ausgewählte Reduktionsmittel (z. B. Natriumcitrat, Magnesiumcitrat, ...) während der Katalysatorpräparation zu, so lassen sich die katalytischen Aktivitäten geringfügig steigern.

Die spezifische synergistische Wechselwirkung zwischen dem nanoskaligen Gold und  $\text{TiO}(\text{OH})_n$ -Träger werden auch dann erreicht, wenn die beiden Komponenten auf zusätzliche andere Träger (z. B.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ...) aufgebracht werden.

Die Mengen an eingesetztem Katalysator und der eingesetzten Gasmengen sind nicht begrenzt. Üblicherweise sollte die "space velocity" des Gasstromes durch das Katalysatorbett ca. 0,5 bis 20  $\text{l/g Kat.} \times \text{h}^{-1}$  betragen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Gegenwart der Gase Sauerstoff und Wasserstoff gegebenenfalls unter Zusatz von Inertgas durchgeführt. In Gegenwart dieser Gase werden bei 150°C neben den Hauptprodukten Wasser, Propan und  $\text{CO}_2$  auch die Oxygenate Propenoxid und Aceton gefunden. Bei einer Temperatur zwischen 30–60°C werden neben dem Hauptprodukt Propylenoxid (ca. 4% Ausbeute) nur noch Wasser und Spuren anderer Komponenten (ca. 1% bezogen auf PO) gefunden.

Die Zusammensetzung der Gasphase, bestehend aus Propen, Sauerstoffs Wasserstoff und eventuell einem Inertgas ist nicht nur für die Raum-Zeit-Ausbeute wichtig, sondern auch für die Sicherheit. Theoretisch können alle molaren Zusammensetzungen der Gase Propen/Sauerstoff/Wasserstoff/Stickstoff eingesetzt werden. Gasmischungen aus Sauerstoff und Wasserstoff sind bekannterweise in bestimmten Zusammensetzungen explosiv (Knallgas). Überraschenderweise wurde gefunden, daß die oben beschriebene Oxidationsreaktion annähernd unter "Hydrierbedingungen" außerhalb der Explosionsgrenzen durchgeführt werden kann. "Hydrierbedingungen" bedeutet, daß neben einem Überschuß an Wasserstoff nur sehr geringe Mengen an Sauerstoff eingesetzt werden. Daher werden für die Oxidationsreaktion folgende Gaserhältnisse:  $\text{H}_2/\text{Kohlenwasserstoff/Sauerstoff/Stickstoff}$ : 20–80 Vol.-%/10–50 Vol.-%/1–10 Vol.-%/0–50 Vol.-% eingesetzt. Bevorzugt  $\text{H}_2/\text{Kohlenwasserstoff/Sauerstoff/Stickstoff}$ : 30–75%/15–40/3–8%/0–10%. Der molekulare Sauerstoff der für die Reaktion eingesetzt wird, kann vielfältiger Herkunft sein, z. B. reiner Sauerstoff Luft oder andere Sauerstoff/Inertgasmischungen.

Neben dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe ist ein weiterer Gegenstand der Erfindung auch der in diesem Verfahren eingesetzte Katalysator.

## Beispiele

### Direktoxidation von Propen zu Propenoxid

Standardreaktionsbedingungen: Bei dem Reaktor handelt es sich um einen Festbettrohrreaktor (1 cm Durchmesser, 20 cm Länge) aus doppelwandigem Glas, der mittels eines Wasser-Thermostaten auf 46°C temperiert wird. Dem Reaktor ist eine statische Misch- und Temperierstrecke vorgeschaltet. Der Gold-Trägerkatalysator wird auf einer Glasritze vorgelegt. Die Katalysatorbelastung beträgt 1,8  $\text{l/g Kat. h}$ . Die Eduktgase werden mittels Massendurchflußregler in den Reaktor von oben nach unten eindosiert. Die Eduktgasverhältnisse sind  $\text{O}_2/\text{H}_2/\text{C}_3$ : 0,1/1,3/0,4  $\text{l/h}$ . Das Reaktionsgasgemisch wird mittels Gaschromatographie mit einem FID- (alle sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen, Ausnahme  $\text{CO}_2$ ) und WLD-Detektor (Permanente Gase,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) analysiert. Die Anlage wird über ein zentrales Meßwertfassungssystem gesteuert.

Für die Reaktionen unter Druck wird ein analoger Festbettrohrreaktor aus V4A mit nachgeschaltetem Druckhalteventil eingesetzt.

Alle Katalysatoren werden mit TEM (Transmission Electron Microscopy) hinsichtlich der Goldpartikelgröße unter-

sucht.

In Beispiel 20 wird Ethylen anstelle von Propen eingesetzt.

In Beispiel 21 wird 1-Buten anstelle von Propen eingesetzt.

5

#### Beispiel 1

Zur Suspension von 10 g Titanoxidhydrat (BET-Oberfläche von 380 m<sup>2</sup>/g, 12% Wasser) in 0,3 l deionisiertem Wasser werden bei RT unter Rühren 100 mg H(AuCl<sub>4</sub>) × H<sub>2</sub>O, gelöst in 100 ml deionisiertem Wasser, innerhalb von 60 min zugetropfelt. Zur Fällung des Goldhydroxides wird mit einer 0,5 molaren Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung der pH-Wert auf 8 eingestellt; die schwach gelbe Suspension entfärbt sich. Die Suspension wird 3 h bei RT gerührt, der Feststoff abgetrennt und 4 mal mit je 25 ml VE-Wasser gewaschen. Zur Trocknung wird der Feststoff 2 h bei 150°C und 1 h bei 200°C gehalten, und anschließend wird der getrocknete Kontakt an der Luft 2 h bei 250°C und 5 h bei 400°C kalziniert.

Man erhält einen Katalysator mit 0,5 Gew.-% Gold. Die Charakterisierung mit TEM ergibt nanoskalige Goldpartikel mit mittleren Teilchendurchmessern von ca. 1–6 nm.

15

Ergebnisse der katalytischen Reaktion analog den Standardreaktionsbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

#### Beispiel 2

Katalysatorpräparation analog Beispiel 1, aber die wäßrige Suspension wird vor der Goldzugabe auf 80°C aufgeheizt. Man erhält einen Katalysator mit 0,5 Gew.-% Gold. Die Charakterisierung mit TEM ergibt nanoskalige Goldpartikel mit mittleren Teilchendurchmessern von ca. 3–8 nm.

20

Ergebnisse der katalytischen Reaktion analog den Standardreaktionsbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

#### Beispiel 3

Katalysatorpräparation analog Beispiel 1, aber es werden 200 mg H(AuCl<sub>4</sub>), gelöst in 100 ml VE-Wasser, zugesetzt. Man erhält einen Katalysator mit 1,0 Gew.-% Gold. Die Charakterisierung mit TEM ergibt nanoskalige Goldpartikel mit mittleren Teilchendurchmessern von ca. 3–6 nm.

25

Ergebnisse der katalytischen Reaktion analog den Standardreaktionsbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

30

#### Beispiel 4

Katalysatorpräparation analog Beispiel 1, aber es werden 0,5 h nach der Goldhydroxid-Fällung 464 mg Mononatriumcitrat zugesetzt.

35

Man erhält einen Katalysator mit 0,5 Gew.-% Gold. Die Charakterisierung mit TEM ergibt nanoskalige Goldpartikel mit mittleren Teilchendurchmessern von ca. 1–6 nm.

Ergebnisse der katalytischen Reaktion analog den Standardreaktionsbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

#### Beispiel 5

Katalysatorpräparation analog Beispiel 1, aber es werden 0,5 h nach der Goldhydroxid-Fällung 464 mg Magnesiumcitrat zugesetzt.

40

Man erhält einen Katalysator mit 0,5 Gew.-% Gold. Die Charakterisierung mit TEM ergibt nanoskalige Goldpartikel mit mittleren Teilchendurchmessern von ca. 1–6 nm.

45

Ergebnisse der katalytischen Reaktion analog den Standardreaktionsbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

#### Beispiel 6

Katalysatorpräparation analog Beispiel 1, aber der getrocknete Kontakt wird nur 1 h bei 250°C kalziniert. 10 g dieses getrockneten Katalysators werden erneut analog Beispiel 1 mit 100 mg H(AuCl<sub>4</sub>) umgesetzt, gewaschen, getrocknet und kalziniert.

50

Man erhält einen Katalysator mit 1,0 Gew.-% Gold. Die Charakterisierung mit TEM ergibt nanoskalige Goldpartikel mit mittleren Teilchendurchmessern von ca. 1–6 nm.

55

Ergebnisse der katalytischen Reaktion analog den Standardreaktionsbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

#### Beispiel 7

Katalysatorpräparation analog Beispiel 1, aber das Titanoxidhydrat enthält 0,1% Sulfat und 12% Wasser.

Man erhält einen Katalysator mit 0,5 Gew.-% Gold. Die Charakterisierung mit TEM ergibt nanoskalige Goldpartikel mit mittleren Teilchendurchmessern von ca. 3–8 nm.

60

Ergebnisse der katalytischen Reaktion analog den Standardreaktionsbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

#### Beispiel 8

Katalysatorpräparation analog Beispiel 1, aber das Titanoxidhydrat enthält 4% Sulfat und 12% Wasser.

Man erhält einen Katalysator mit 0,5 Gew.-% Gold. Die Charakterisierung mit TEM ergibt nanoskalige Goldpartikel mit mittleren Teilchendurchmessern von ca. 3–8 nm.

65

Ergebnisse der katalytischen Reaktion analog den Standardreaktionsbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

## Beispiel 9

Katalysatorpräparation analog Beispiel 1, aber die Kalzinierung wird 5 h bei 500°C durchgeführt.  
 Man erhält einen Katalysator mit 0,5 Gew.-% Gold. Die Charakterisierung mit TEM ergibt nanoskalige Goldpartikel mit mittleren Teilchendurchmessern von ca. 3–8 nm. 5  
 Ergebnisse der katalytischen Reaktion analog den Standardreaktionsbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

## Beispiel 10

Katalysatorpräparation analog Beispiel 1, aber der pH Wert wird auf 7,0 eingestellt. 10  
 Man erhält einen Katalysator mit 0,5 Gew.-% Gold. Die Charakterisierung mit TEM ergibt nanoskalige Goldpartikel mit mittleren Teilchendurchmessern von ca. 3–8 nm.  
 Ergebnisse der katalytischen Reaktion analog den Standardreaktionsbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

## Beispiel 11

Katalysatorpräparation analog Beispiel 1, aber der pH Wert wird auf 7,5 eingestellt. 15  
 Man erhält einen Katalysator mit 0,5 Gew.-% Gold. Die Charakterisierung mit TEM ergibt nanoskalige Goldpartikel mit mittleren Teilchendurchmessern von ca. 3–8 nm.  
 Ergebnisse der katalytischen Reaktion analog den Standardreaktionsbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. 20

## Beispiel 12

Katalysatorpräparation analog Beispiel 1, aber es wird ZnO anstelle von Titanoxidhydrat eingesetzt. 25  
 Man erhält einen Gold-Zinkoxid-Katalysator mit 0,5 Gew.-% Gold. Die Charakterisierung mit TEM ergibt nanoskalige Goldpartikel mit mittleren Teilchendurchmessern von ca. 3–10 nm.  
 Ergebnisse der katalytischen Reaktion analog den Standardreaktionsbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

## Beispiel 13

Katalysatorpräparation analog Beispiel 1, aber es wird ZnO/3% TiO<sub>2</sub> (Anatas) anstelle von Titanoxidhydrat eingesetzt. 30  
 Man erhält einen Gold-Zinkoxid/Titandioxid-Katalysator mit 0,5 Gew.-% Gold. Die Charakterisierung mit TEM ergibt nanoskalige Goldpartikel mit mittleren Teilchendurchmessern von ca. 3–10 nm.  
 Ergebnisse der katalytischen Reaktion analog den Standardreaktionsbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. 35

## Beispiel 14

100 mg H(AuCl<sub>4</sub>) werden in 50 ml VE-Wasser gelöst und 10 g Titanoxidhydrat unter Rühren eingetragen und die Suspension mit 0,5 molarer Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung auf pH 8 eingestellt. Anschließend wird 464 mg Magnesiumcitrat zugesetzt. 40  
 Nach 2 h Rühren wird der Feststoff abgetrennt und 5 mal mit 100 ml Wasser gewaschen, 2 h bei 150°C getrocknet und 5 h bei 400°C kalzinert.  
 Die Charakterisierung mit TEM ergibt nanoskalige Goldpartikel mit mittleren Teilchendurchmessern von ca. 1–6 nm.  
 Ergebnisse der katalytischen Reaktion analog den Standardreaktionsbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. 45

## Beispiel 15

Katalysatorpräparation analog Beispiel 14, aber die Oxidationsreaktion erfolgt bei 40°C.

## Beispiel 16

Katalysatorpräparation analog Beispiel 14, aber die Oxidationsreaktion erfolgt bei 30°C.

## Beispiel 17

Katalysatorpräparation analog Beispiel 16, aber der getrocknete Kontakt wird nur 1 h bei 250°C kalzinert. 10 g dieses getrockneten Katalysators werden erneut analog Beispiel 16 mit 100 mg H(AuCl<sub>4</sub>) umgesetzt, gewaschen, getrocknet und kalzinert. 55  
 Man erhält einen Katalysator mit 1,0 Gew.-% Gold. Die Charakterisierung mit TEM ergibt nanoskalige Goldpartikel mit mittleren Teilchendurchmessern von ca. 1–6 nm. 60  
 Ergebnisse der katalytischen Reaktion analog den Standardreaktionsbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

## Beispiel 18

Katalysatorpräparation analog Beispiel 1, aber die Reaktion analog den Standardreaktionsbedingungen wird bei 3 bar Überdruck durchgeführt. 65  
 Ergebnisse der katalytischen Reaktion analog den Standardreaktionsbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.



## Beispiel 19

Katalysatorpräparation analog Beispiel 1, aber die Reaktion analog den Standardreaktionsbedingungen wird bei 10 bar Überdruck durchgeführt.

5     Ergebnisse der katalytischen Reaktion analog den Standardreaktionsbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

## Beispiel 20

Katalysatorpräparation analog Beispiel 14, aber es wird bei den Standardreaktionsbedingungen Ethylen anstelle von Propen eingesetzt.

10     Ergebnisse der katalytischen Reaktion analog den Standardreaktionsbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

## Beispiel 21

15     Katalysatorpräparation analog Beispiel 14, aber es wird bei den Standardreaktionsbedingungen 1-Buten eingesetzt.

## Vergleichsversuch 1

20     Eine Lösung von 0,104 g  $\text{HAuCl}_4 \times 4 \text{H}_2\text{O}$  in 400 ml destilliertem Wasser wird auf 70°C aufgeheizt, mit einer wäßrigen 0,1 N NaOH-Lösung auf pH 7,5 gebracht und bei intensiven Rühren 5 g Titandioxid (Anatas-Rutil-Mischoxid; P 25 der Firma Degussa) in einer Portion hinzugefügt und 1 h weiter gerührt. Der Feststoff wird 5 mal mit je 3 Liter destilliertem Wasser gewaschen, bei Raumtemperatur im Vakuum für 12 Stunden getrocknet und 4 h bei 400°C kalziniert. Man erhält einen Gold-Titandioxid-Katalysator mit 1 Gew.-% Gold.

25     Ergebnisse der katalytischen Reaktion analog den Standardreaktionsbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

## Vergleichsversuch 2

30     Zu 200 ml einer wäßrigen Lösung, welche hierin aufgelöst 22,3 g (0,21 mol) Natriumcarbonat enthielt, wurden tropfenweise 300 ml einer wäßrigen Lösung, welche 50 g (0,05 mol) einer wäßrigen 24 Gew.-%igen Lösung von  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  (berechnet auf Titanylsulfat:  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{TiOSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ) und 1,08 g  $\text{HAuCl}_4$  hierin aufgelöst enthielt, während einer Zeitspanne von 30 min zugesetzt. 5 Minuten nach Abschluß der tropfenweisen Zugabe wurden die erhaltene wäßrige Suspension des Mischniederschlags und 400 ml einer gesättigten wäßrigen Lösung von Magnesiumcitrat (6 g/l) fortlaufend während 1 h zur Alterung gerührt. Der pH-Wert ist 8,3. Nach Waschung des Niederschlags wird der Feststoff im Vakuum getrocknet und 5 h bei 400°C kalziniert. Man erhält einen Gold-Titandioxid-Katalysator mit 11 Gew.-% Gold.

35     Ergebnisse der katalytischen Reaktion analog den Standardreaktionsbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1

Katalysator	Propenoxid- Selektivität (%)	Propenoxid- Ausbeute (%)	
Beispiel 1	> 97	5,1	5
Beispiel 2	> 97	4,7	
Beispiel 3	> 97	3,4	10
Beispiel 4	> 97	5,6	
Beispiel 5	> 97	5,6	15
Beispiel 6	> 97	5,8	
Beispiel 7	> 97	4,0	
Beispiel 8	> 97	3,7	20
Beispiel 9	> 97	5,4	
Beispiel 10	> 97	3,5	25
Beispiel 11	> 97	4,4	
Beispiel 12	> 97	0,4	
Beispiel 13	> 97	0,9	30
Beispiel 14	> 97	5,7	
Beispiel 15	> 97	5,1	35
Beispiel 16	> 97	4,6	
Beispiel 17	> 97	5,7	
Beispiel 18	> 97	5,7	40
Beispiel 19	> 97	4,9	
Beispiel 20	> 97	5,0	45
Beispiel 21	> 97	5,5	
Vergleichsversuch 1	> 97	1,4	
Vergleichsversuch 2	> 97	0,5	50

## Patentansprüche

- Verfahren zur Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe in der Gasphase in Gegenwart eines Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisches an einem mit Goldteilchen belegten Katalysator, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein mit nanoskaligen Goldteilchen belegter aus gegebenenfalls dotiertem Titanoxidhydrat hergestellter und kalzinierter Katalysator eingesetzt wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator nach der "deposition-precipitation"-Methode hergestellt wird.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein aus mit Sulfat in einer Menge zwischen 0,05 und 10 Gew.-% dotiertem Titanoxidhydrat hergestellter und kalzinierter Katalysator eingesetzt wird.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein mit nanoskaligen Goldteilchen im Bereich zwischen 1 bis 10 nm belegter Katalysator eingesetzt wird.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe gegebenenfalls in Gegenwart eines Inertgases bei einem molaren Verhältnis des eingesetzten Gasgemisches Wasserstoff/ungesättigter Kohlenwasserstoff/Sauerstoff/Inertgas von 20 bis 80%/10 bis 50%/1 bis 10%/0

bis 50% durchgeführt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als ungesättigter Kohlenwasserstoff Ethen, Propen, 1-Buten oder 2-Buten eingesetzt wird.

7. Mit Goldteilchen belegter Trägerkatalysator zur Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe, dadurch erhalten, daß ein gegebenenfalls Sulfat enthaltendes Titanoxidhydrat nach der "deposition-precipitation"-Methode mit nanoskalierten Goldteilchen in einer Menge von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Trägersubstanz, belegt und anschließend gewaschen, getrocknet und kalzinert wird.

8. Katalysator nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator vor der Kalzinierung mehrfach mit nanoskalierten Goldteilchen nach der "deposition-precipitation"-Methode belegt wird.